

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-242360

(43)Date of publication of application : 07.09.1999

(51)Int.Cl. G03G 9/097
G03G 9/087

(21)Application number : 10-143726 (71)Applicant : KYOCERA CORP
(22)Date of filing : 26.05.1998 (72)Inventor : SAKAMOTO KENSHO
NAKAYAMA YUKINORI

(30)Priority
Priority number : 09355852 Priority date : 24.12.1997 Priority country : JP

(54) TONER FOR ELECTROSTATIC LATENT IMAGE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a toner for an electrostatic latent image which can give positive electrification characteristics with a high electrification level, fast rising of charges and excellent durability and stability.

SOLUTION: This magnetic toner for an electrostatic latent image contains a binder resin and a charge controlling agent. As for the charge controlling agent, a charge controlling agent(CCA) having a function to control the charge amt. to a specified range, and a charge enhancing resin (CCR) having a function to enhance charges are used together. The charge enhancing resin consists of a polymer or oligomer having a quaternary ammonium salt, a polymer or oligomer having carboxylates, or a polymer or oligomer having carboxyl groups. The charge controlling agent is at least one compd. selected from azine compds., direct dyes comprising azine compds., nigrosine, nigrosine salt, nigrosine deriv., acid dye comprising nigrosine compd., naphthenic acid, metal salts of higher fatty acids, alkoxylated amines, alkylamides. and quaternary ammonium salts.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (P. 70)

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS P. [REDACTED] (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-242360

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月7日

(51) Int.Cl.⁶

G 0 3 G 9/097
9/087

識別記号

F I

G 0 3 G 9/08

3 5 1

3 2 1

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-143726

(22) 出願日 平成10年(1998) 5月26日

(31) 優先権主張番号 特願平9-355852

(32) 優先日 平 9 (1997) 12月24日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田烏羽殿町 6 番地

(72) 発明者 坂本 滋昭

三重県度会郡玉城町野篠字又兵衛704番地

19 京セラ株式会社三重工場内

(72) 発明者 中山 幸則

三重県度会郡玉城町野篠字又兵衛704番地

19 京セラ株式会社三重工場内

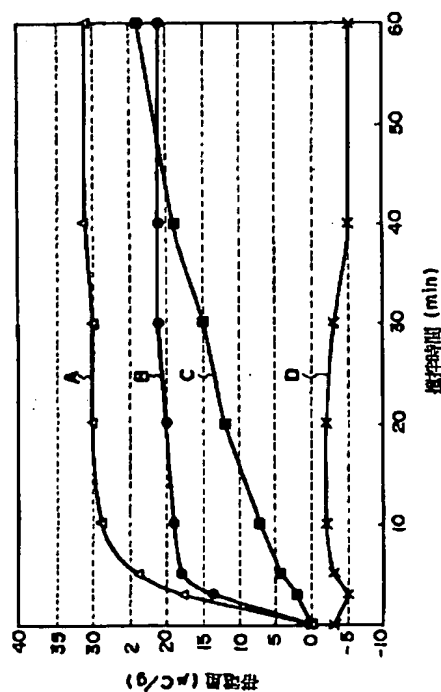
(74) 代理人 弁理士 渡辺 喜平 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 静電潜像用トナー

(57) 【要約】

【課題】 帯電レベルが高く、帯電量について立ち上がり早く、耐久性、安定性に優れた正帯電特性を付与することができる静電潜像用磁性トナーを提供する。

【解決手段】 バインダー樹脂と、荷電制御剤とを含有する静電潜像用磁性トナーにおいて、荷電制御剤として、帯電量を一定範囲内に調整する機能を有する電荷調整剤 (C C A) と、帯電量を増大させる機能を有する電荷増強樹脂 (C C R) とを併用する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 バインダー樹脂と、荷電制御剤とを含有する静電潜像用トナーにおいて、前記荷電制御剤として、帯電量を一定範囲内に調整する機能を有する電荷調整剤（CCA）と、帯電量を増化させる機能を有する電荷増強樹脂（CCR）とを併用することを特徴とする静電潜像用トナー。

【請求項 2】 前記電荷調整剤が、アジン化合物、アジン化合物からなる直接染料、ニグロシン、ニグロシン塩、ニグロシン誘導体、ニグロシン化合物からなる酸性染料、ナフテン酸、高級脂肪酸の金属塩類、アルコキシル化アミン、アルキルアミド、4 級アンモニウム塩からなる群から選択される少なくとも一つの化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の静電潜像用トナー。

【請求項 3】 前記電荷増強樹脂が、4 級アンモニウム塩を有する高分子またはオリゴマー、カルボン酸塩を有する高分子またはオリゴマー、カルボキシル基を有する高分子またはオリゴマーであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の静電潜像用トナー。

【請求項 4】 前記電荷調整剤がアジン化合物であり、前記電荷増強樹脂が 4 級アンモニウム塩を有するアクリルースチレン系共重合体であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか一項に記載の静電潜像用トナー。

【請求項 5】 前記静電潜像用トナーの全体量を 100 重量%としたときに、前記電荷調整剤の添加量を、0.5～5 重量%の範囲内の値とすることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか一項に記載の静電潜像用トナー。

【請求項 6】 前記静電潜像用トナーの全体量を 100 重量%としたときに、前記電荷増強樹脂の添加量を、1～10 重量%の範囲内の値とすることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか一項に記載の静電潜像用トナー。

【請求項 7】 前記静電潜像用トナーの全体量を 100 重量%としたときに、前記電荷調整剤および前記電荷増強樹脂の合計量を、1.5～15 重量%の範囲内の値とすることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか一項に記載の静電潜像用トナー。

【請求項 8】 バインダー樹脂と、荷電制御剤とを含有する静電潜像用トナーにおいて、前記荷電制御剤が、帯電量を一定範囲内に調整する機能を有する電荷調整剤であり、かつ、前記バインダー樹脂が、帯電量を増化させる機能を有することを特徴とする静電潜像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、複写機、レーザープリンタ等で採用されている電子写真法、静電記録法、静電印刷法等の現像プロセスにおいて用いられる静電潜像用トナー（以下、単にトナーと称する場合がある。）に関する。より詳しくは、帯電レベルが高く、帯電量について立ち上がり早く、耐久性、安定性に優れた正帯

電特性を付与することができる静電潜像用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】乾式電子写真法において、静電潜像を可視像とする際に用いられる磁性トナー（特に磁性一成分トナー）は、一般に熱可塑性結着樹脂（バインダー樹脂）、荷電制御剤、磁性粉体、及びその他の添加剤を予備混合後、溶融混練、粉碎、分級の工程を経て、所望の粒子径を有するトナーとして製造されている。このトナー粒子は、粒子表面に一定量の正または負の電荷が摩擦帯電により蓄積され、この帯電粒子が静電潜像の現像に利用されている。

【0003】ここで、摩擦帯電によって、トナー粒子表面に蓄積される電荷は、静電潜像の形成に用いられる光導電性感光体の種類によって正または負のいずれかの電荷とすることが必要である。また、その場合の帯電量は、静電潜像をより正確に可視像化するのに十分な量とする必要がある。このため、荷電制御剤ないしは導電物質をバインダー樹脂中に混合分散し、トナー粒子表面の電荷及び帯電量を制御するのが一般的である。

【0004】また、近年、静電潜像形成のための光導電性感光体として、セレン感光体や有機光導電性感光体にかえて、無公害でかつ高い高感度を有し、さらにビッカース強度が 1500～2000 と非常に硬い等の特性を有する観点から、アモルファスシリコン感光体（以下、a-Si 感光体と称する。）が使用されている。そのため、a-Si 感光体上に形成される静電潜像を現像するには、帯電性や耐久性に優れた正帯電性のトナーを用いることが望まれている。

【0005】そこで、正帯電性のトナーとして、磁性一成分トナー粒子が知られている。このトナーは、荷電制御剤として、ニグロシン等に代表される帯電量を一定範囲内に調整する機能を有する電荷調整剤（CCA）を単独で使用していた。

【0006】しかしながら、かかる正帯電性の電荷調整剤（CCA）は、バインダー樹脂との相溶性に乏しく、特に、トナー中に磁性粉が含有されていると、電荷調整剤の分散性が著しく低下し、トナーにおける帯電特性が不安定になり、画像欠陥を生じたり、定着性が低下するなどの問題が見られた。また、かかる正帯電性の電荷調整剤は、トナー粒子を製造する際の粉碎工程や、トナー粒子表面に電荷を蓄積する際の複写機内での流動摩擦工程において、粒子表面層に存在する荷電制御剤が離脱しやすい傾向がある。そのため、トナー粒子の帯電量に変化を生じさせたり、トナー粒子個々の帯電性にバラツキを生じさせる等の問題点が見られた。特に、複写回数が増大し、流動摩擦の時間が長くなるにつれて増大するので、長期にわたって安定した帯電状態を維持するのが困難であった。

【0007】そこで、正帯電性電荷調整剤（CCA）の

代わりに、高分子に 4 級アンモニウム塩の官能基を導入した電荷増強樹脂 (CCR) が提案されている (特開昭 62-210472 号、特開昭 63-60458 号、特開平 3-80259 号)。しかしながら、かかる電荷増強樹脂 (CCR) を単独で使用しても、帯電量の立ち上がり性に乏しいという問題が見られた。特に、高温高湿環境下では、さらに立ち上がり性が低下し、帯電性を制御することが困難であった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の発明者らは、従来の課題を鋭意検討した結果、帯電量を一定範囲内に調整する機能を有する電荷調整剤 (CCA) と、帯電量を増化させる機能を有する電荷増強樹脂 (CCR) とを併用することにより、高温高湿等の環境下においても、帯電量の立ち上がり性を素早くし、トナーが帯電しづらいことによるトナーの耐久性劣化を防止することができることを見出し本発明を完成させたものである。すなわち、本発明の目的は、帯電量の立ち上がり性が早く、帯電量の制御が容易で、しかも耐久性等に優れた静電潜像用トナーを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、バインダー樹脂と、荷電制御剤とを含有する静電潜像用トナーにおいて、荷電制御剤として、帯電量を一定範囲内に調整する機能を有する電荷調整剤 (CCA) と、帯電量を増化させる機能を有する電荷増強樹脂 (CCR) とを併用することの特徴とする静電潜像用トナーに関する。このように構成することにより、トナーが素早く帯電し、いわゆる帯電量について立ち上がりを早くすることができ、また、耐久性、安定性に優れた正帯電特性を付与することもできる。すなわち、電荷調整剤 (CCA) および電荷増強樹脂 (CCR) のいずれか一方のみを用いても、素早い立ち上がり性を得ることができず、しかも長時間の帯電動作のためにトナーが劣化する傾向があるものの、このように電荷調整剤 (CCA) と電荷増強樹脂 (CCR) を組み合わせることにより、帯電量についての立ち上がりを相乗的に早くすることができ、しかも帯電量の制御が容易となり、高い帯電量を得ることができる。

【0010】また、本発明の静電潜像用トナーを構成するにあたり、電荷調整剤 (CCA) が、アジン化合物、アジン化合物からなる直接染料、ニグロシン、ニグロシン塩、ニグロシン誘導体、ニグロシン化合物からなる酸性染料、ナフテン酸、高級脂肪酸の金属塩類、アルコキシル化アミン、アルキルアミド、4 級アンモニウム塩からなる群から選択される少なくとも一つの化合物であることが好ましい。

【0011】また、本発明の静電潜像用トナーを構成するにあたり、電荷増強樹脂 (CCR) が、4 級アンモニウム塩を有する高分子またはオリゴマー、カルボン酸塩を有する高分子またはオリゴマー、カルボキシル基を有

する高分子またはオリゴマーであることが好ましい。

【0012】また、本発明の静電潜像用トナーを構成するにあたり、電荷調整剤 (CCA) がアジン化合物であり、電荷増強樹脂 (CCR) が 4 級アンモニウム塩を有するスチレン系樹脂共重合体であることが好ましい。

【0013】また、本発明の静電潜像用トナーを構成するにあたり、静電潜像用トナーの全体量を 100 重量%としたときに、電荷調整剤 (CCA) の添加量を、0.5~5 重量%の範囲内の値とすることが好ましい。

【0014】また、本発明の静電潜像用トナーを構成するにあたり、静電潜像用トナーの全体量を 100 重量%としたときに、電荷増強樹脂 (CCR) の添加量を、1~10 重量%の範囲内の値とすることが好ましい。

【0015】また、本発明の静電潜像用トナーを構成するにあたり、静電潜像用トナーの全体量を 100 重量%としたときに、電荷調整剤 (CCA) および電荷増強樹脂 (CCR) の合計量を、1.5~15 重量%の範囲内の値とすることが好ましい。

【0016】また、本発明の静電潜像用トナーにおける別の態様は、バインダー樹脂と、荷電制御剤とを含有する静電潜像用トナーにおいて、荷電制御剤が、帯電量を一定範囲内に調整する機能を有する電荷調整剤 (CCA) であり、かつ、バインダー樹脂が、帯電量を増化させる機能を有することの特徴とする静電潜像用トナーに関する。このようにバインダー樹脂が電荷増強樹脂 (CCR) の機能を有するため、バインダー樹脂中に電荷増強樹脂を別途分散させる必要がない。したがって、成分数を減少させることができるばかりか、電荷増強機能をより安定して発揮させることができる。また、帯電量の立ち上がりについても相乗的に早くすることができ、しかも帯電量を制御して、より高い帯電量を得ることができる。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明における静電潜像用トナーの実施の形態を、静電潜像用トナー (以下、単にトナーと称する場合がある。) を例に採り、具体的に説明する。

【0018】【バインダー樹脂】

(1) 種類

本発明におけるトナーに使用するバインダー樹脂の種類は特に制限されるものではないが、例えば、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン-アクリル系共重合体、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ビニルエーテル系樹脂、N-ビニル系樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂等の熱可塑性樹脂を使用することが好ましい。

【0019】より具体的には、ポリスチレン系樹脂として、スチレンの単独重合体でも、スチレンと共重合可能

な他の共重合モノマーとの共重合体でもよい。共重合モノマーとしては、p-クロルスチレン；ビニルナフタレン；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのエチレン不飽和モノオレフィン類；塩化ビニル、臭化ビニル、弗化ビニルなどのハロゲン化ビニル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル、酪酸ビニルなどのビニルエステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニル、 α -クロルアクリル酸メチル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸ブチルなどの（メタ）アクリル酸エステル；アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリルアミドなどの他のアクリル酸誘導体；ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、メチルイソプロペニルケトンなどのビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリデンなどのN-ビニル化合物などが挙げられる。これらは、1種を単独で使用することもできるし、あるいは2種以上を組み合わせてスチレン単量体と共重合させることができる。

【0020】また、ポリエステル系樹脂としては、アルコール成分とカルボン酸成分との縮重合ないし共縮重合によって得られるものであれば使用することができる。ポリエステル系樹脂を合成する際に用いられる成分としては、以下のものが挙げられる。まず、2価または3価以上のアルコール成分としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のジオール類；ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA等のビスフェノール類；ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサンテトロール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセロール、ジグリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン等の3価以上のアルコール類が例示される。

【0021】また、2価または3価以上のカルボン酸成

分としては、2価または3価カルボン酸、この酸無水物またはこの低級アルキルエステルが用いられ、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、あるいはn-ブチルコハク酸、n-ブチニルコハク酸、イソブチルコハク酸、イソブチニルコハク酸、n-オクチルコハク酸、n-オクテニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸、n-ドデセニルコハク酸、イソドデシルコハク酸、イソドデセニルコハク酸等のアルキルまたはアルケニルコハク酸等の2価カルボン酸；1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸（トリメリット酸）、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、テトラ（メチレンカルボキシル）メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、エンボール三量体酸等の3価以上のカルボン酸等が例示される。

【0022】また、バインダー樹脂は、定着性が良好な観点から熱可塑性樹脂が好ましいが、ソックスレー抽出器を用いて測定される架橋部分量（ゲル量）が10重量%以下の値、より好ましくは0.1～10重量%の範囲内の値であれば、熱硬化性樹脂であっても良い。このように一部架橋構造を導入することにより、定着性を低下させることなく、トナーの保存安定性や形態保持性、あるいは耐久性をより向上させることができる。よって、トナーのバインダー樹脂として、熱可塑性樹脂を100重量%使用する必要はなく、架橋剤を添加したり、あるいは、熱硬化性樹脂を一部使用することも好ましい。

【0023】したがって、熱硬化性樹脂として、エポキシ系樹脂やシアネート系樹脂等が使用することができる。より具体的には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ポリアルキレンエーテル型エポキシ樹脂、環状脂肪族型エポキシ樹脂、シアネート樹脂等の1種または2種以上の組み合わせが挙げられる。

【0024】（2）バインダー樹脂における官能基
また、このようなバインダー樹脂において、磁性粉の分散性を向上させるために、ヒドロキシ（水酸）基、カルボキシル基、アミノ基およびグリシドキシ（エポキシ）基から選択される少なくとも一つの官能基を分子内に有する樹脂を使用することが好ましい。なお、これらの官能基を有しているか否かは、FT-IR装置を用いて確認することができ、さらに滴定法を用いて定量することができる。

【0025】（3）バインダー樹脂の分子量

また、バインダー樹脂において、二つの重量分子量ピーク（低分子量ピークと、高分子量ピークと称する。）を有することが好ましい。具体的に、低分子量ピークが 3,000~20,000 の範囲内であり、もう一つの高分子量ピークが 300,000~1500,000 の範囲内であることが好ましい。重量分子量ピークがこのような範囲内にあれば、トナーを容易に定着させることができ、また、耐オフセット性を向上させることもできる。なお、バインダー樹脂の重量分子量は、分子量測定装置（GPC）を用いて、カラムからの溶出時間を測定し、標準ポリスチレン樹脂を用いて予め作成しておいた検量線と照らし合わせることで、求めることができる。

【0026】（4）バインダー樹脂のガラス転移点

また、バインダー樹脂において、ガラス転移点（T_g）を 55~70℃ の範囲内の値とするのが好ましい。バインダー樹脂のガラス転移点が、55℃未満では、得られたトナー同士が融着し、保存安定性が低下する傾向がある。一方、バインダー樹脂のガラス転移点が、70℃を超えると、トナーの定着性が乏しくなる傾向がある。なお、バインダー樹脂のガラス転移点は、示差走査熱量計（DSC）を用いて、比熱の変化点から求めることができる。

【0027】〔荷電制御剤〕本発明のトナーにおいて、帯電レベルや帯電立ち上がり性（短時間で、一定の荷電レベルに帯電するかの指標）が著しく向上し、耐久性や安定性に優れ、さらには優れた流動性等が得られる観点から、荷電制御剤を添加する必要がある。ここで、荷電制御剤には、荷電（帯電量）を一定範囲内に調整する機能を有する荷電調整剤（CCA）と、荷電（帯電量）を増大させる機能を有する荷電増強樹脂（CCR）とがある。そして、本発明のトナーにおいて、荷電調整剤および荷電増強樹脂を併用して添加する必要がある。

【0028】（1）荷電調整剤（CCA）

本発明に使用する荷電調整剤（CCA）としては、具体的に、アジン化合物としてのピリダジン、ピリミジン、ピラジン、オルトオキサジン、メタオキサジン、パラオキサジン、オルトチアジン、メタチアジン、パラチアジン、1,2,3-トリアジン、1,2,4-トリアジン、1,3,5-トリアジン、1,2,4-オキサジアジン、1,3,4-オキサジアジン、1,2,6-オキサジアジン、1,3,4-チアジアジン、1,3,5-チアジアジン、1,2,3,4-テトラジン、1,2,4,5-テトラジン、1,2,3,5-テトラジン、1,2,4,6-オキサトリアジン、1,3,4,5-オキサトリアジン、フトラジン、キナゾリン、キノキサリン、アジン化合物からなる直接染料としての、アジンファストレッドFC、アジンファストレッド12BK、アジンバイオレットBO、アジンブラウン3G、アジンライトブラウンGR、アジンダークグリーンBH/C、

アジンディーブブラックEWおよびアジンディーブブラック3RL、ニグロシン化合物としてのニグロシン、ニグロシン塩、ニグロシン誘導体、ニグロシン化合物からなる酸性染料としての、ニグロシンBK、ニグロシンNB、ニグロシンZ、ナフテン酸または高級脂肪酸の金属塩類、アルコキシ化アミン、アルキルアミド、4級アンモニウム塩としてのベンジルメチルヘキシルデシルアンモニウム、デシルトリメチルアンモニウムクロライド等の1種または2種以上が挙げられる。特に、ニグロシン化合物は、より迅速な立ち上がり性が得られる観点から、本発明における使用に最適である。

【0029】（2）荷電増強樹脂（CCR）

本発明に使用する荷電増強樹脂（CCR）としては、4級アンモニウム塩を有する樹脂またはオリゴマー、カルボン酸塩を有する樹脂またはオリゴマー、カルボキシル基を有する樹脂またはオリゴマー等が挙げられ、より具体的には、4級アンモニウム塩を有するポリスチレン系樹脂、4級アンモニウム塩を有するアクリル系樹脂、4級アンモニウム塩を有するスチレン-アクリル系樹脂、4級アンモニウム塩を有するポリエステル系樹脂、カルボン酸塩を有するポリスチレン系樹脂、カルボン酸塩を有するアクリル系樹脂、カルボン酸塩を有するスチレン-アクリル系樹脂、カルボン酸塩を有するポリエステル系樹脂、カルボキシル基を有するポリスチレン系樹脂、カルボキシル基を有するアクリル系樹脂、カルボキシル基を有するスチレン-アクリル系樹脂、カルボキシル基を有するポリエステル系樹脂等の1種または2種以上が挙げられる。

【0030】特に、4級アンモニウム塩、カルボン酸塩あるいはカルボキシル基を官能基として有するスチレン-アクリル系樹脂（スチレン-アクリル系共重合体）は、帯電量を所望の範囲内の値に容易に調節することができる観点から、本発明における使用に最適である。また、上述したスチレン-アクリル系樹脂あるいはアクリル系樹脂自体における好ましいアクリル系樹脂として、（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸iso-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸iso-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸n-ブチル、メタアクリル酸iso-ブチルなどが挙げられる。

【0031】また、4級アンモニウム塩としては、ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレートから第4級化の工程を経て誘導される単位が用いられる。誘導されるジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレートとしては、例えば、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジプロピルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジブチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のジ（低級アルキ

ル) アミノエチル (メタ) アクリレート; ジメチルメタクリルアミド、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドが好適である。また、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、N-メチロール (メタ) アクリルアミド等のヒドロキシ基含有重合性モノマーを重合時に併用することもできる。

【0032】 (3) 添加量

次に、電荷制御剤の添加量について説明する。すなわち、電荷制御剤の添加量は所望の電荷量から決定することが好ましいが、具体的に、電荷調整剤 (CCA) の添加量を、0.5~5重量%の範囲内の値とし、かつ電荷増強樹脂 (CCR) の添加量を、1~10重量%の範囲内の値するのが好ましい。それぞれこのような範囲内の値とすることにより、分散性も良好であり、また、有効に添加効果を発揮することができる。したがって、電荷調整剤の添加量を、0.5~3重量%の範囲内の値とし、かつ電荷増強樹脂の添加量を、2~5重量%の範囲内の値するのが好ましい。

【0033】 また、トナーの全体量を100重量%としたときに、電荷調整剤および電荷増強樹脂を合計した電荷制御剤の添加量を、1.5~15重量%の範囲内の値とするのが好ましい。電荷制御剤の添加量が1.5重量%未満となると、トナーに対して、安定して帯電特性を付与することが困難となり、画像濃度が低くなったり、耐久性が低下する傾向がある。また、分散不良が起こりやすく、いわゆるカブリの原因となったり、感光体汚染が激しくなる等の傾向がある。一方、電荷制御剤の添加量が15重量%を超えると、耐環境性、特に高温高湿下での帯電不良、画像不良となり、感光体汚染等の欠点が生じやすくなる傾向がある。したがって、電荷制御機能と、トナーの耐久性等とのバランスがより良好な観点から、電荷制御剤の添加量を、2.0~8.0重量%の範囲内の値とするのがより好ましく、3.0~7.0重量%の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

【0034】 [添加剤]

(1) ワックス類

本発明のトナーにおいて、画像濃度を高め、読取ヘッドへのオフセットや像スミアリングを有効に防止することができる観点から、ワックス類を添加することが好ましい。

【0035】 ここで、添加するワックス類の種類としては、特に制限されるものではないが、例えば、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、テフロン系ワックス、フィッシュアトロブッシュワックス等を使用することが好ましい。かかるワックスを添加することにより、読取ヘッドへのオフセットや像スミアリングをより

効率的に防止することができる。なお、フィッシュアトロブッシュワックスは、一酸化炭素の接触水素化反応であるフィッシュアトロブッシュ反応を利用して製造される、イソ (iso) 構造分子や側鎖が少ない、直鎖炭化水素化合物である。

【0036】 また、フィッシュアトロブッシュワックスの中でも、重量平均分子量が1000以上の値であり、かつ100~120℃の範囲内にDSCによる吸熱ボトムピークを有するものがより好ましい。このようなフィッシュアトロブッシュワックスとしては、サゾール社から入手できるサゾールワックスC1 (H1の結晶化による高分子量グレード、吸熱ボトムピーク: 106.5℃)、サゾールワックスC105 (C1の分留法による精製品、吸熱ボトムピーク: 102.1℃)、サゾールワックスSPRAY (C105の微粒子品、吸熱ボトムピーク: 102.1℃) 等が挙げられる。

【0037】 また、ワックス類の添加量についても特に制限されるものではないが、例えば、トナー全体量を100重量%としたときに、ワックス類の添加量を1~5重量%の範囲内の値とするのが好ましい。ワックス類の添加量が1重量%未満となると、読取ヘッドへのオフセットや像スミアリング等を効率的に防止することができない傾向があり、一方、ワックス類の添加量が5重量%を超えると、トナー同士が融着してしまい、保存安定性が低下する傾向がある。

【0038】 (2) その他

本発明のトナーには、トナーの流動性を向上させたり、保存安定性を維持したり、あるいは多機能とする目的で、着色剤、染料、顔料、カップリング剤、シリカ粒子等を添加配合することも可能である。特に、流動性、保存安定性を維持する目的で、平均粒径が5~12μmの範囲内であるトナー中にコロイダルシリカ、疎水性シリカ等を使用するのが好ましい。なお、シリカ粒子については、トナーの流動性をより制御できる観点から、トナーに対して外添することが好ましい。その場合、シリカ粒子として、シランカップリング剤を用いて正帯電極性基 (アミノ基等) を導入し、シリコンオイルにより疎水化処理した乾式シリカ微粉末を使用することが好ましい。

【0039】

【実施例】 以下、実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明する。なお、言うまでもないが、以下の説明は本発明を例示するものであり、特に理由なく、以下の説明に本発明の範囲は限定されるものではない。

【0040】 [実施例1]

(静電潜像用トナーの作製) 以下の配合比で静電潜像用トナーを作製した。

- ① スチレン-アクリル樹脂・・・・・・・・・・ 87.5重量部
- ② アジン化合物系 (荷電調整剤)・・・・・・ 0.5重量部
- ③ 4級アンモニウム塩を官能基とする・・・・・・ 4.0重量部

スチレン系樹脂共重合体（荷電増強樹脂）

①ポリプロピレンワックス・・・・・・・・・・3.0重量部

③カーボンブラック・・・・・・・・・・5.0重量部

【0041】ただし、総添加量を100重量部とし、ポリプロピレンワックスを3重量部、カーボンブラックを5重量部にそれぞれ固定し、さらにスチレン-アクリル樹脂（共重合体）の添加量は、残重量部である87.5重量部を添加するものとする。次いで、各成分を2軸押出機にて熔融混練した後、これを冷却し、粉碎、分級して平均粒径が $7\mu\text{m}$ の粉体を得た。なお、荷電調整剤（CCA）と荷電増強樹脂（CCR）の配合比率は、表

1に示したとおりであり、アジン化合物系（CCA）が0.5重量部、4級アンモニウム塩を官能基とするスチレン系樹脂共重合体（CCR）が1.0重量部の割合である。得られた粉体に、シリカ（ SiO_2 ）微粉末を0.5重量%外添混合し、表面に付着させて本発明のトナーとし、以下の評価に供した。

【0042】

【表1】

	電荷調整剤（重量部）	電荷増強樹脂（重量部）
実施例1	0.5	4.0
実施例2	1.0	4.0
実施例3	2.0	3.0
実施例4	2.0	4.0
実施例5	2.0	0.5
実施例6	0.3	4.0
比較例1	4.0	0
比較例2	0	4.0

【0043】（静電潜像用トナーの評価）得られたトナーを磁性一成分現像剤として用い、a-Siドラム搭載京セラ製ページプリンタ（FS-3700）に收容し、画像評価パターン（ソリッドパターン）を出力させ定着性を評価した。また、併せて以下に示す方法で帯電特性、画像特性、および現像スリーブ汚れの評価をそれぞれ行った。得られた結果を表2に示す。

【0044】（1）帯電特性

得られたトナー5重量部とフェライトキャリア100重量部とを混合し、通常環境条件（ 20°C 、65%RH）にて、容器内で振動させて60分間摩擦帯電させた時の帯電量（ $\mu\text{C/g}$ ）を初期の帯電量とした。結果を表2に示す。

【0045】また、トナーを磁性一成分現像剤として用い、上述した京セラ製ページプリンタ内に收容し、10万枚の連続印刷（通紙）を行った。その際のトナー帯電量を耐久後の帯電量とした。結果を表2に示す。なお、トナーの帯電量は、東芝ケミカル社製ブローオフ粉体帯電量測定装置を用いて測定した。

【0046】また、本実施例では、トナーの帯電量を攪

拌前（0分）、攪拌後3分、10分、20分、30分、40分後にもそれぞれ測定し、トナーにおける帯電の立ち上がり性も検討した。この結果を図1に示す。図1において、横軸に攪拌時間（分）を採っており、縦軸に帯電量（ $\mu\text{C/g}$ ）を採って示してある。記号Aで示される曲線が本実施例を表している。なお、比較のため、比較例1についての同様のデータを記号Bで示す曲線で表しており、比較例2についての同様のデータを記号Cで示す曲線で表しており、さらに、記号Dで示される曲線は、実施例1において荷電調整剤（CCA）と荷電増強樹脂（CCR）をいずれも添加していない例を示している。結果から理解されるように、荷電調整剤および荷電増強樹脂を添加した本実施例は、攪拌後3分程度で $15\mu\text{C/g}$ 以上の帯電量を示し、攪拌後10分程度で、 $30\mu\text{C/g}$ という高いレベルでもって飽和する。それに対して、荷電調整剤および荷電増強樹脂のいずれか一方を添加した系（曲線BおよびC）は、帯電量の立ち上がり性が明らかに遅く、しかも、飽和した帯電レベルの値も $20\sim 24\mu\text{C/g}$ とかなり低いことがわかる。

【0047】（2）画像特性

得られたトナーを磁性一成分現像剤として用い、上述した京セラ製ページプリンタに収容し、画像特性の評価を行った。すなわち、通常環境（20℃、65%RH）にて得られた画像評価パターン（ソリッドパターン）を初期画像とし、その後、10万枚の連続印刷（通紙）を行い、画像パターンを印字して耐久画像とした。そして、マクベス反射濃度計を用いて、初期画像および耐久画像における画像濃度（印字濃度）をそれぞれ測定した。結果を表2に示す。

【0048】また、同時に得られた初期画像および耐久画像のカブリ性を、以下の基準により、目視で行った。

○：カブリは全く観察されず、良好な状態である。

△：ややカブリの発生が観察される。

×：顕著なカブリが観察される。

【0049】（3）定着性

定着温度を190℃に設定し、電源を切った状態で10分間冷却した後、電源を入れ（ON）、画像評価パターン（ソリッドパターン）を連続5枚印字して、測定用画像を得た。次いで、得られた画像上に、綿布で包んだ黄銅製分銅（1kg荷重）を10往復させた。この操作の

前後の画像濃度をマクベス反射濃度計で測定し、その濃度の定着率（操作前濃度／操作後濃度）を求めて、以下の基準から定着性を評価した。結果を表2に示す。なお、評価紙は、クラシック・クレスト紙を用いた。

○：定着率が95以上の値である。

△：定着率が90%以上～95%未満の値である。

×：定着率が90%未満の値である。

【0050】（4）現像スリーブ付着性

得られたトナーを磁性一成分現像剤として用い、上述した京セラ製ページプリンタに収容し、画像特性の評価を行った。すなわち、通常環境（20℃、65%RH）にて10万枚連続印刷し、得られた画像評価パターン（ソリッドパターン）を目視で観察し、以下の基準から現像スリーブ付着性を評価した。結果を表2に示す。

○：汚れは認められず、きれいで良好である。

△：少しの汚れが認められる。

×：かなりの汚れが認められる。

【0051】

【表2】

	帯電特性 ($\mu\text{C/g}$)		画像特性				定着性	現像スリーブ付着
			画像濃度		カブリ			
	初期	耐久後	初期	耐久後	初期	耐久後		
実施例 1	14.0	13.9	1.42	1.43	○	○	○	○
実施例 2	15.1	14.8	1.42	1.41	○	○	○	○
実施例 3	15.5	15.6	1.40	1.41	○	○	○	○
実施例 4	15.8	15.5	1.41	1.40	○	○	○	○
実施例 5	12.8	11.5	1.40	1.34	○	△	△	△
実施例 6	12.5	10.7	1.41	1.32	△	△	○	○
比較例 1	18.0	16.1	1.36	1.28	○	△	×	×
比較例 2	10.9	7.7	1.41	1.31	△	×	○	○

【0052】〔実施例2～6〕

（静電潜像用トナーの作製）表1に示すように荷電調整剤（CCA）と荷電増強樹脂（CCR）の添加量をそれぞれ変えたほかは、実施例1と同様に、静電潜像用トナーを作製した。

【0053】（静電潜像用トナーの評価）得られた静電潜像用トナーについて、実施例1と同様に定着性および画像特性等の評価結果を行った。結果を表2に示す。

【0054】〔比較例1～2〕

（静電潜像用トナーの作製）表1に示すように荷電調整剤（CCA）と荷電増強樹脂（CCR）のいずれか一方を添加したほかは、実施例1と同様に、静電潜像用トナーを作製した。

【0055】（静電潜像用トナーの評価）得られた静電潜像用トナーについて、実施例1と同様に定着性および画像特性等の評価結果を行った。結果を表2に示す。

【0056】

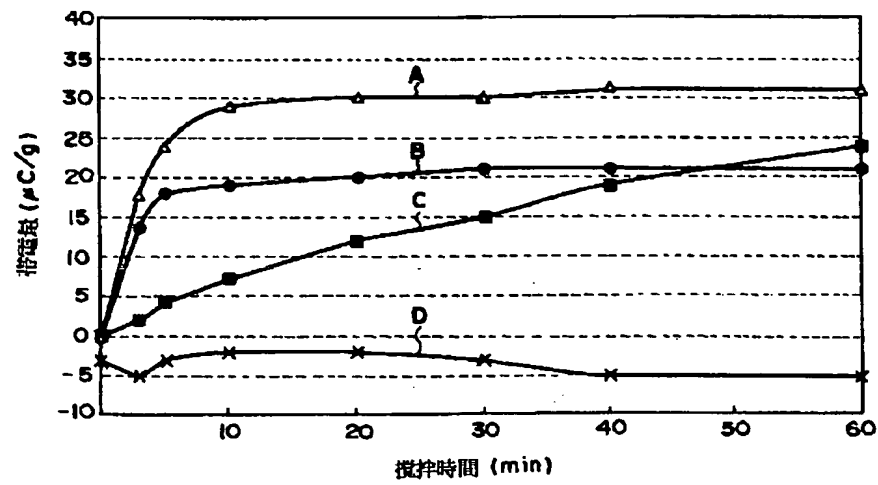
【発明の効果】本発明により、バインダー樹脂と、荷電制御剤とを含有する静電潜像用トナーにおいて、荷電制御剤として、帯電量を一定範囲内に調整する機能を有する電荷調整剤（CCA）と、帯電量を増化させる機能を有する電荷増強樹脂（CCR）とを併用することにより、帯電レベルが高く、帯電量について立ち上がりが早く、しかも耐久性、安定性に優れた正帯電特性を付与することができる静電潜像用トナー（静電潜像用トナー）を提供することができるようになった。

【図面の簡単な説明】

量との関係を示す図である。

【図 1】 静電潜像用トナーにおける、攪拌時間と、帯電

【図 1】



THIS PAGE BLANK (USPTO)